

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-041171

(43)Date of publication of application : 21.02.1991

(51)Int.Cl.

C09D 11/00

C09D 11/02

C09D 11/02

(21)Application number : 01-177779

(71)Applicant : DAINIPPON INK & CHEM INC

(22)Date of filing : 10.07.1989

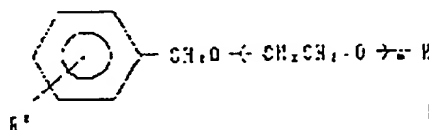
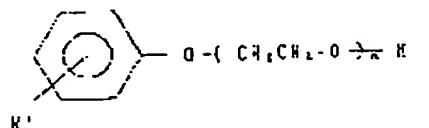
(72)Inventor : TABAYASHI ISAO
INOUE SADAHIRO
YAMADA YUTAKA
AMETANI SHINJI

(54) COLOR PRINTING METHOD USING INK-JET RECORDING SYSTEM

(57)Abstract:

PURPOSE: To solvent the problem of incompatibility of a high definition with a penetrability in a penetrable recording medium such as plain paper by printing the penetrable recording medium first with a colored water-base ink having a specified surface tension and then with another colored water-base ink having a specified surface tension higher than that of the former water-base ink.

CONSTITUTION: A penetrable recording medium is printed first with a colored water-base ink having a surface tension of 30-40dyne, and then with a colored water-base ink having a surface tension of 45-73dyne. As the former ink, one contg. water, a water-sol. dye, an anti-drying agent, and a penetrant is pref.; the pref. penetrant contains at least one compd. selected from the group consisting of a compd. of formula I (wherein R1 is H, methyl, etc.; and (n) is 1-5), a compd. of formula II (wherein R2 is R1, and (m) is (n)), and an adduct of 1-5mol of ethylene or propylene oxide to 1mol of butyl alcohol. As the latter ink, one contg. water, a water-sol. dye, and an anti-drying agent is pref.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

⑬ Int. Cl. 3

C 09 D 11/00
 11/02

識別記号

PSZ
 PTF A
 PTG B

庁内整理番号

7038-4J
 7038-4J
 7038-4J

⑭ 公開 平成3年(1991)2月21日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全8頁)

⑮ 発明の名称 インクジェット記録方式を用いたカラー印刷方法

⑯ 特 願 平1-177779

⑰ 出 願 平1(1989)7月10日

⑱ 発 明 者 田 林 勲 埼玉県久喜市中央1-15-73-713
 ⑱ 発 明 者 井 上 定 広 千葉県千葉市神明町212-1
 ⑱ 発 明 者 山 田 豊 埼玉県浦和市太田窪3-17-19-502
 ⑱ 発 明 者 雨 谷 信 二 埼玉県浦和市白幡3-1-9-2-309
 ⑲ 出 願 人 大日本インキ化学工業 東京都板橋区坂下3丁目35番58号
 株式会社
 ⑳ 代 理 人 弁理士 高橋 勝利

明 細 書

1. 発明の名称

インクジェット記録方式を用いたカラー印刷方法

2. 特許請求の範囲

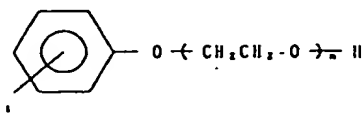
1. (i) 表面張力が30～40ダインの範囲にあるカラー水性インクを用いて浸透性記録媒体上に印刷した後、

(2) 同じ記録媒体上に、表面張力が45～73ダインの範囲にあるカラー水性インクを用いて印刷することを特徴とするインクジェット記録方式を用いたカラー印刷方法。

2. 表面張力が30～40ダインの範囲にあるカラー水性インクが水、水溶性染料、乾燥防止剤及び浸透剤を含有し、該浸透剤が(a)下記一般式(Ⅰ)で表わされる化合物、(b)下記一般式(Ⅱ)で表わされる化合物、及び、(c)ブチルアルコールのエチレンオキシサイド又はプロピレンオキシサイド付加物であり、付加モル数が1～5の範囲にある化合物から成る群から選ばれる1種以上の化合物

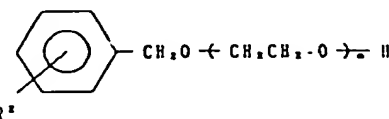
を含有する請求項1記載のインクジェット記録方式を用いたカラー印刷方法。

一般式(Ⅰ)



(式中、R' は、水素原子、メチル基、メトキシ基、塩素原子または臭素原子を表し、n は1～5の整数を表わす。)

一般式(Ⅱ)



(式中、R' は、水素原子、メチル基、メトキシ基、塩素原子または臭素原子を表し、m は1～5の整数を表わす。)

3. 表面張力が45～73ダインの範囲にあるカラー水性インクが水、水溶性染料及び乾燥防止

剤を含有する請求項1記載のインクジェット記録方式を用いたカラー印刷方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、インクジェット記録方式を用いたカラー印刷方法に関する。

(従来の技術)

インクジェット記録方式として、静電誘引力を利用してインクを吐出させる、いわゆる電界制御方式；ピエゾ素子の振動圧力を利用してインクを吐出させる、いわゆるドロップ・オン・デマンド方式；高熱によって気泡を形成、成長させることによって生じる圧力を利用してインクを吐出させる、いわゆるバブルジェット方式；ノズルの後ろからポンプで圧力を加え、同時にピエゾ素子で高周波の振動を加えてインクを粒子化し、その後インク液滴に帯電電極で電荷を与え、さらに制御電極で帯電したインク液滴をコントロールするコンティニューアス方式等の各種インクジェット記録方式が提案されている。

得られず、インクが泡立ちやすく噴射安定性に欠けているという問題点を有していた。更に、表面張力の低下に伴うサテライト発生等の問題点を有していた。

これらの問題点を解決するために浸透剤を中心に以下の提案がなされている。

特開昭56-32566号公報には、インクにジエチレングリコールモノブチルエーテルを添加する方法が提案されているが、必ずしも十分な浸透力が得られず、浸透力を増すために多量に用いた場合には不快な臭気が発生するという問題点を有していた。一方、特開昭55-29546号公報、特開昭56-95961号公報及び特開昭59-20366号公報には、インクに非イオン性界面活性剤や、アニオン性界面活性剤であるジアルキルスルホコハク酸を添加する方法が提案されているが、浸透効果が得られる程度に界面活性剤を添加すると、記録紙上での印刷ドットのにじみが大きくなり画像が不鮮明になる、インクの泡立ちが大きくなりインクの安定した吐出が得られにくい、インク中の色材の経時

これらのインクジェット記録方式には主溶剤として水を用いる水性インクと、主溶剤として有機溶剤を用いる油性インクが一般に用いられている。水性インクを用いた印刷画像は、全般に、耐水性に劣っているが、主溶剤が水であるため安全性に優れ、かつ優れた品質の印刷画像を提供することができることから、水性インクはインクジェット記録用インクの主流となっている。

一方、水性インクは、油性インクと異なり、表面張力が高いために、浸透性記録媒体、特に普通紙と呼ばれる記録紙では、インクの浸透力が小さく、紙送りローラーによるローラーマークの発生、紙の繊維方向へのインクのしみ出しによるフェザリング発生の影響によるベタ画像のざらつき感、文字品質の低下、カラー印刷の場合には隣り合う異なった色の間でインクの洩れ込みによって生じるブリーディングの発生等の問題点を有していた。また、浸透力を増すために、インクの表面張力を下げることによる効果があるが、用いる表面張力調整剤によっては、必ずしも、良好な浸透効果が

溶解安定性が低下するなどの問題点を有していた。また、特開昭56-57862号公報には、インクに強アルカリ性物質を加え、記録紙表面の繊維材料やサイズ剤等を溶解し、インクの乾燥定着速度を速めることが提案されているが、紙の種類によっては必ずしも乾燥定着速度の増加や印刷品位の向上において十分な効果が得られないという問題点を有していた。特公昭62-14188号公報には、インクに無置換あるいは置換フェノールのエチレンオキシド付加物を添加する方法が提案されているが、インクの普通紙に対する浸透力が必ずしも十分でなかった。更に、特開昭59-22972号公報には、インクに特定の構造を有する脂肪族アルコールのエチレンオキシド付加物とホリオキシエチレンのアルキルエーテル等の多価アルコール誘導体を添加する方法が提案されているが、インクの経時溶解安定性や普通紙に対する浸透力が不十分であった。特開平1-110577号公報ではノタノールのプロピレンオキシド付加物と付加モル数1～3のエチレンオキシド又はプロピレンオキシ

水溶性のものであればどれも使用可能であり、酸性染料、塩基性染料、直接染料、反応性染料、分散染料、食品用色素等必要に応じて選択可能である。

酸性染料としては、例えば、C.I. アシッド
ブラック 1, 2, 7, 16, 17, 24, 26, 28, 31, 41,
48, 52, 58, 60, 63, 94, 107, 109, 112, 113,
119, 121, 122, 131, 155, 156 ; C.I. アシッド
イエロー 1, 3, 4, 7, 11, 12, 13, 14, 17, 18,
19, 23, 25, 29, 34, 36, 38, 40, 41, 42, 44,
49, 53, 55, 59, 61, 71, 72, 76, 78, 79, 99,
111, 114, 116, 122, 135, 142, 161, 172 ; C.I.
アシッド オレンジ 7, 8, 10, 19, 20, 24, 28,
33, 41, 45, 51, 56, 64 ; C.I. アシッド レッ
ド 1, 4, 6, 8, 13, 14, 15, 18, 19, 21, 26,
27, 30, 32, 34, 35, 37, 40, 42, 44, 51, 52,
54, 57, 80, 82, 83, 85, 87, 88, 89, 92, 94,
97, 106, 108, 110, 111, 114, 115, 119, 129,
131, 133, 134, 135, 143, 143 ; 1, 144, 152,
154, 155, 172, 176, 180, 184, 186, 187, 249,

ブラック 2, 4, 9, 11, 14, 17, 19, 22, 27, 32,
36, 38, 41, 48, 49, 51, 56, 62, 71, 74, 75,
77, 78, 80, 105, 106, 107, 108, 112, 113,
117, 132, 146, 154, 168, 171, 194 ; C.I. ダイ
レクト イエロー 1, 2, 4, 8, 11, 12, 24, 26,
27, 28, 33, 34, 39, 41, 42, 44, 48, 50, 51,
58, 72, 85, 86, 87, 88, 98, 100, 110, 127,
135, 141, 142, 144 ; C.I. ダイレクト オレン
ジ 6, 8, 10, 26, 29, 41, 49, 51, 102 ; C.I.
ダイレクト レッド 1, 2, 4, 8, 9, 11, 13, 15,
17, 20, 23, 24, 28, 31, 33, 37, 39, 44, 46,
47, 48, 51, 59, 62, 63, 73, 75, 77, 80, 81,
83, 84, 85, 87, 89, 90, 94, 95, 99, 101, 108,
110, 145, 189, 197, 220, 224, 225, 226, 227,
230, 250, 254, 256, 257 ; C.I. ダイレクト バ
イオレット 1, 7, 9, 12, 35, 48, 51, 90, 94 ;
C.I. ダイレクト ブルー 1, 2, 6, 8, 15, 22,
25, 34, 69, 70, 71, 72, 75, 76, 78, 80, 81,
82, 83, 86, 90, 98, 106, 108, 110, 120, 123,
159, 162, 165, 192, 193, 194, 195, 196, 199,

254, 256, 289, 317, 318 ; C.I. アシッド バイ
オレット 7, 11, 15, 34, 35, 41, 43, 49, 51,
75 ; C.I. アシッド ブルー 1, 7, 9, 15, 22,
23, 25, 27, 29, 40, 41, 43, 45, 49, 51, 53,
55, 56, 59, 62, 78, 80, 81, 83, 90, 92, 93,
102, 104, 111, 113, 117, 120, 124, 126, 138,
145, 167, 171, 175, 183, 229, 234, 236, 249 ;
C.I. アシッド グリーン 3, 9, 12, 16, 19, 20,
25, 27, 41, 44 ; C.I. アシッド ブラウン 4,
14等が挙げられる。

塩基性染料としては、例えば、C.I. ベイシック
ブラック 2, 8 ; C.I. ベイシック イエロー 1,
2, 11, 12, 14, 21, 32, 36 ; C.I. ベイシック
オレンジ 2, 15, 21, 22 ; C.I. ベイシック レ
ッド 1, 2, 9, 12, 13, 37 ; C.I. ベイシック
バイオレット 1, 3, 7, 10, 14 ; C.I. ベイシッ
ク ブルー 1, 3, 5, 7, 9, 24, 25, 26, 28, 29 ;
C.I. ベイシック グリーン 1, 4 ; ベイシック
ブラウン 1, 12等が挙げられる。

直接染料としては、例えば、C.I. ダイレクト

200, 201, 202, 203, 207, 218, 236, 237, 239,
246, 258, 287 ; C.I. ダイレクト グリーン
1, 6, 8, 28, 33, 37, 63, 64 ; C.I. ダイレク
ト ブラウン 1A, 2, 6, 25, 27, 44, 58, 95,
100, 101, 106, 112, 173, 194, 195, 209, 210,
211等が挙げられる。

反応性染料としては、例えば、C.I. リアクテブ
ブラック 1, 3, 5, 6, 8, 12, 14 ; C.I. リアクテ
ブ イエロー 1, 2, 3, 13, 14, 15, 17 ; C.I.
リアクテブ オレンジ 2, 5, 7, 16, 20, 24 ;
C.I. リアクテブ レッド 6, 7, 11, 12, 15,
17, 21, 23, 24, 35, 36, 42, 63, 66, 84, 184 ;
C.I. リアクテブ バイオレット 2, 4, 5, 8, 9 ;
C.I. リアクテブ ブルー 2, 5, 7, 12, 13, 14,
15, 17, 18, 19, 20, 21, 25, 27, 28, 37, 38,
40, 41 ; C.I. リアクテブ グリーン 5, 7 ;
C.I. リアクテブ ブラウン 1, 7, 16等が挙げら
れる。

食品用色素としては、例えば、C.I. フード ブ
ラック 1, 2 ; C.I. フード イエロー 3, 4, 5 ;

C.I. フード レッド 2, 3, 7, 9, 14, 52, 87, 92, 94, 102, 104, 105, 106 ; C.I. フード バイオレット 2 ; C.I. フード ブルー 1, 2 ; C.I. フード グリーン 2, 3 等が挙げられる。

その他の水溶性染料としては、例えば、日本たばこ製「カヤセット・ブラック 009A」、「ダイレクト・ディーブ・ブラック XA」、「ダイレクト・スペシャル・ブラック AXN」；バイエル社製の「スペシャル・ブラック SPリキッド」、「ハイスプリット・ブラック SPリキッド」、「レバセル・クローイス・ブルー KS-6 CLL」、「ピラニン」；住友化学社製の「J1, BK-2」、「J1, BK-3」；オリエント化学社製の「JPK-81L」、「JPK-127L」、「JPK-139」；C.I. フローレセント・ブライティング・エージェント 14, 22, 24, 32, 84, 85, 86, 87, 90, 134, 166, 167, 169, 175, 176, 177 等が挙げられる。

水溶性染料のカラー水性インク中での含有量は、0.1～2.0重量%の範囲が好ましい。

乾燥防止剤は、水分蒸発に伴うインクの固化を

防ぎ、固化した場合でも洗浄用の水又はカラー水性インクに対する再溶解性を確保する為に、インクの浸透性の有無を問わず、カラー水性インクの0.1重量%以上使用する必要がある。

乾燥防止剤としては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリンの如きグリコール類；エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテルの如きグリコールエーテル類；N-メチル-2-ピロリドンの如きピロリドン類；トリエタノールアミンの如きアルカノールアミン類；ジメチルスルホキシド等が挙げられるが、他の一般的な水溶性の有機溶剤を用いることもできる。乾燥防止剤のカラー水性インク中での含有量は、0.1～9.5重量%の範囲が好ましい。ただし、グリコールエーテル類の如き浸透効果を有する乾燥防止剤を多量に使用すると、表面張力が著しく低下するので、表面張力が4.5～7.3ダインの範囲にある水性カラーインクを調製する際には、乾燥防止

剤の種類及び使用割合に注意する必要がある。

浸透剤としては、一般的な界面活性剤やジエチレングリコールモノブチルエーテルに代表されるグリコールエーテル系の水溶性有機溶剤を始めとする、普通紙等の浸透性記録媒体に浸透効果を有する各種水溶性有機溶剤の各種組み合わせによって得られる、インクの表面張力が3.0～4.0ダインの範囲となる浸透剤組成であれば、特に制限なく使用できるが、(a)前記一般式(I)で表わされる化合物、(b)前記一般式(II)で表わされる化合物及び(c)ブチルアルコールのエチレンオキシド又はプロピレンオキシド付加物であり、付加モル数が1～5の範囲にある化合物から成る群から選ばれる1種以上の化合物を含有する浸透剤組成物が特に好ましい。

ブチルアルコールのプロピレンオキシド付加物を含有する浸透剤組成物は、良好な浸透効果と優れた溶解安定性、噴射安定性を示すので、特に好ましい。

浸透剤のカラー水性インク中での含有量は、0

～2.5重量%の範囲が好ましい。

カラー水性インク中に、アルカリ金属の水酸化物、アルカノールアミンの如きpH調整剤、防菌・防カビ剤、金属封鎖剤、水溶性高分子等を含有していてもよい。

表面張力を所望の範囲に調整したカラー水性インクは、表面張力の高いインクを調製し、インクの堵物性に影響を与えない範囲で、浸透剤又はグリコールエーテル類を添加することによって容易に製造することができる。

(実施例)

以下、実施例により説明する。実施例中、「%」は「重量%」を表わす。「EO」はエチレンオキシド、「PO」はプロピレンオキシドを各々表わす。

実施例1

(浸透性インク組成例1)

水溶性染料	3.0%
フェノールのEO 1モル付加物	1.0%

ジエチレングリコール-n	6.0%
ブチルエーテル (n-ブタノールの EO 2モル付加物)	
水	73.7%
ジエチレングリコール	15.0%
N-メチル-ジエタノールアミン	1.0%
エチレンジアミン四酢酸・4ナト	0.1%
リウム塩 (EDTA・4Na)	
オマジンNa (防菌・防霉剤)	0.2%

水溶性染料としては、シアン色は、C.I.ダイレクトブルー86、マゼンタ色は、C.I.リアクティブレッド184及びイエロー色は、C.I.ダイレクトイエロー44を各々用いた。

上記の各成分を混合し、室温で十分に溶解させた後、この溶液を0.45ミクロンのメンブランフィルターを用いて濾過を行ない、カラー水性インク1を得た。各カラー水性インク1の表面張力は、37ダインであった。

ットのフェザリングもなく、ドット真円度が高く、ベタ面の滑らかな優れた印刷品質を示した。一方、黒インクで書いた文字は、非常に解像性が高く、西数の多い複雑な文字も美しく印刷ができた。

実施例2

(浸透性インク組成例2)

水溶性染料	3.0%
ベンジルアルコールのEO	1.0%
3モル付加物	
ジエチレングリコール-n	6.0%
ブチルエーテル (n-ブタノールの EO 2モル付加物)	
n-ブチルアルコールのPO	0.3%
2モル付加物	
水	53.7%
ジエチレングリコール	34.7%
トリエタノールアミン	1.0%
EDTA・4Na	0.1%
オマジンNa	0.2%

水溶性染料としては、シアン色は、C.I.ダイレ

(非浸透性インク組成例1)

水溶性染料 (C.I.ダイレクト ブラック171)	3.0%
水	73.7%
ジエチレングリコール	22.0%
トリエタノールアミン	1.0%
EDTA・4Na	0.1%
オマジンNa	0.2%

上記の各成分を混合し、室温で十分に溶解させた後、この溶液を0.45ミクロンのメンブランフィルターを用いて濾過を行ない、黒色水性インク1を得た。黒色水性インク1の表面張力は、60ダインであった。

上記各カラー水性インク1と黒色水性インク1を各々用いて、印刷面をローラーが当たらないように工夫された連続式ジェットプリンターで連続噴射を行なったところ、200時間後でも安定したインクの噴射が得られた。また、市販の複写用紙に印刷したところ、カラーインク1は、瞬時に浸透して、異なった色間でのブリーディングやド

クトブルー199、マゼンタ色は、C.I.アシッドレッド154及びイエロー色は、C.I.ダイレクトイエロー142を各々用いた。

上記の各成分を混合し、室温で十分に溶解させた後、この溶液を0.45ミクロンのメンブランフィルターを用いて濾過を行ない、カラー水性インク2を得た。各カラー水性インク2の表面張力は、34ダインであった。

(非浸透性インク組成例2)

水溶性染料 (C.I.ダイレクト ブラック154)	3.0%
水	53.7%
ジエチレングリコール	42.0%
トリエタノールアミン	1.0%
EDTA・4Na	0.1%
オマジンNa	0.2%

上記の各成分を混合し、室温で十分に溶解させた後、この溶液を0.45ミクロンのメンブランフィルターを用いて濾過を行ない、黒色水性インク2を得た。黒色水性インク2の表面張力は、52

ダイインであった。

上記各カラー水性インク2と黒色水性インク2を各々用いて、印刷面をローラーが当たらないように工夫されたドロップオンデマンド式ジェットプリンターで連続噴射を行なったところ、200時間後でも安定したインクの噴射が得られた。また、市販の複写用紙に印刷したところ、カラーインク2は、瞬時に浸透して、異なった色間でのブリーディングやドットのフェザリングもなく、ドット真円度が高く、ベタ面の滑らかな優れた印刷品質を示した。一方、黒インクで書いた文字は、非常に解像性が高く、画数の多い複雑な文字も美しく印刷ができた。

比較例1

水溶性染料	3.0%
フェノールのEO 1モル付加物	1.0%
ジエチレングリコール-n	6.0%
ブチルエーテル(n-ブチルアルコールのEO 2モル付加物)	
水	73.7%

異なった色間でのブリーディングやドットのフェザリングもなく、ドット真円度が高く、ベタ面の滑らかな優れた印刷品質を示した。しかし、黒色水性インクで印刷した文字は、解像性が低く、文字の輪郭がボケて、文書には適さなかった。

比較例2

水溶性染料	3.0%
水	53.0%
グリセリン	42.7%
N-メチルジエタノールアミン	1.0%
EDTA・4Na	0.1%
オマジンNa	0.2%

水溶性染料としては、シアン色は、C.I.ダイレクトブルー199、マゼンタ色は、C.I.ダイレクトレッド154、イエロー色は、C.I.ダイレクトイエロー142及びブラック色は、C.I.ダイレクトブラック154を各々用いた。

上記の各成分を混合し、室温で十分に溶解させた後、この溶液を0.45ミクロンのメンブランフィルターを用いて濾過を行ない、カラー水性イン

ジエチレングリコール	15.0%
トリエタノールアミン	1.0%
EDTA・4Na	0.1%
オマジンNa	0.2%

水溶性染料としては、シアン色は、C.I.ダイレクトブルー199、マゼンタ色は、C.I.ダイレクトレッド184、イエロー色は、C.I.ダイレクトイエロー142及び黒色は、C.I.ダイレクトブラック171を各々用いた。

上記の各成分を混合し、室温で十分に溶解させた後、この溶液を0.45ミクロンのメンブランフィルターを用いて濾過を行ない、カラー水性インク3を得た。各カラー水性インク3の表面張力は、37ダインであった。

上記各カラー水性インクを用いて、連続式ジェットプリンターで連続噴射を行なったところ、200時間後でも安定したインクの噴射が得られた。また、市販の複写用紙に印刷したところ、記録紙面上に紙送りローラーが当たっているにもかかわらず、カラー水性インクは、瞬時に浸透して、

ク4を得た。各カラー水性インク4の表面張力は、60ダインであった。

上記各カラー水性インクを用いて、印刷面をローラーが当たらないように工夫されたドロップオンデマンド式ジェットプリンターで連続噴射を行なったところ、200時間後でも安定したインクの噴射が得られた。また、市販の複写用紙に印刷したところ、黒色水性インク単独の文字は非常に解像性が高く、画数の多い複雑な文字も美しく印刷ができたが、異なった色同士が接する印刷画像においては、黒を含むカラー水性インクは異なった色間でのブリーディングが目立ち、また、ベタ面のザラツキ感のある必ずしも良好とはいえない印刷品質であった。

(発明の効果)

本発明のインクジェット記録方式を用いたカラー印刷方法によれば、ローラーマークの発生、フェザリングの発生、ブリーディングの発生及びサテライトの発生がなく、解像度の優れた印刷画像を、普通紙等の浸透性記録媒体上に形成することがで

33.

代 理 人 奔 理 士 高 德 勝 利

06.15